

**SURFACE TREATING LIQUID FOR COPPER OR COPPER ALLOY**

Patent Number: JP9184081  
Publication date: 1997-07-15  
Inventor(s): SAITO KENICHI; HASHIMOTO AKIHIRO; MATSUZAWA SHIGEMITSU; KATO YASUO  
Applicant(s):: NIPPON PEROXIDE CO LTD; N E CHEMCAT CORP  
Requested Patent: ☐ JP9184081  
Application Number: JP19950351930 19951227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23F1/18 ; C23G1/10  
EC Classification:  
Equivalents: SG50777

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a surface treating liquid for copper or copper alloy which has a high treating capacity, makes it possible to obtain a surface state having good surface gloss, contains a specific dissolution rate restraining agent or contains an agent for preventing the change of the dissolution rate with lapse of time, capable of exhibiting efficacy when combined with this dissolution rate restraining agent.

**SOLUTION:** This surface treating liquid for copper or copper alloy contains an acidic soln. consisting of hydrogen peroxide, mineral acid and stabilizer and aminophenol sulfonic acid and/or benzamide. The surface treating liquid for copper or copper alloy contains such treating liquid and sulfanilic. Further, the surface treating liquid for copper or copper alloy contains such treating liquids and ammonium hydrogenfluoride.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09184081 A**(43) Date of publication of application: **15.07.97**

(51) Int. Cl. **C23F 1/18**  
**C23G 1/10**

(21) Application number: **07351930**(22) Date of filing: **27.12.95**(71) Applicant: **NIPPON PEROXIDE CO LTD N E  
CHEMCAT CORP**

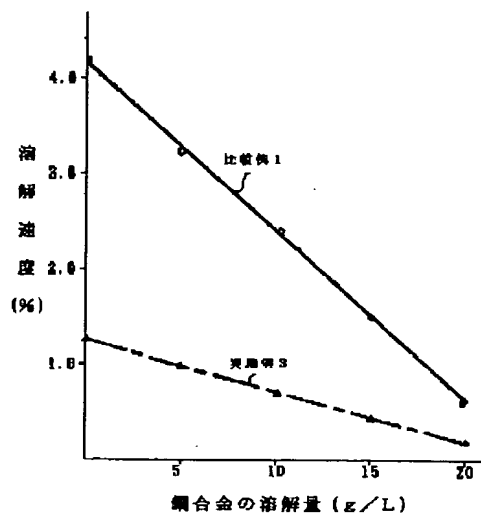
(72) Inventor: **SAITO KENICHI  
HASHIMOTO AKIHIRO  
MATSUZAWA SHIGEMITSU  
KATO YASUO**

**(54) SURFACE TREATING LIQUID FOR COPPER OR  
COPPER ALLOY****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a surface treating liquid for copper or copper alloy which has a high treating capacity, makes it possible to obtain a surface state having good surface gloss, contains a specific dissolution rate restraining agent or contains an agent for preventing the change of the dissolution rate with lapse of time, capable of exhibiting efficacy when combined with this dissolution rate restraining agent.

**SOLUTION:** This surface treating liquid for copper or copper alloy contains an acidic soln. consisting of hydrogen peroxide, mineral acid and stabilizer and aminophenol sulfonic acid and/or benzamide. The surface treating liquid for copper or copper alloy contains such treating liquid and sulfanilic. Further, the surface treating liquid for copper or copper alloy contains such treating liquids and ammonium hydrogenfluoride.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-184081

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F	1/18		C 2 3 F	1/18
C 2 3 G	1/10		C 2 3 G	1/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-351930

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000229586

日本パーオキサイド株式会社  
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(71) 出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社  
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72) 発明者 斉藤 憲一

福島県郡山市片平町字重郎作33

(72) 発明者 橋本 昭広

福島県郡山市横塚5-2-15

(72) 発明者 松澤 繁光

千葉県印旛郡印西町高花6-7-1

(74) 代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

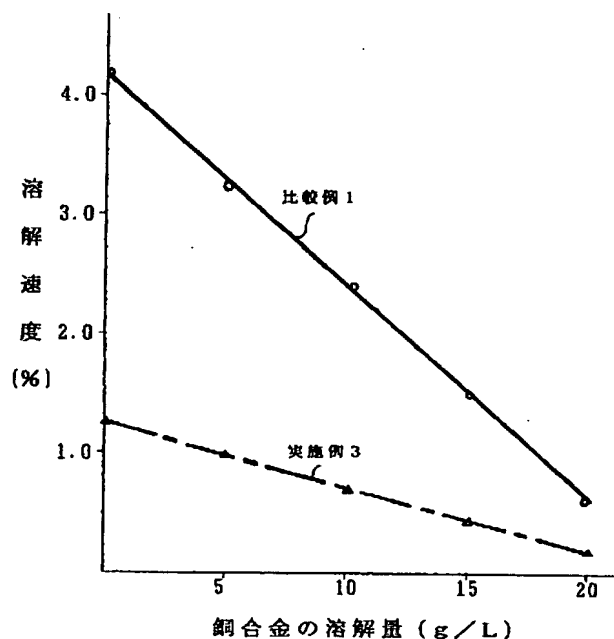
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅又は銅合金の表面処理液

(57) 【要約】

【課題】 処理能力が大きく、かつ良好な表面状態が得られる、特定の溶解速度抑制剤を含んだ銅又は銅合金の表面処理液を提供する。また、この溶解速度抑制剤と組み合わせた時に効力を発揮する、溶解速度経時変化防止剤を含む銅又は銅合金の表面処理液を提供する。また更に、良好な表面光沢を得ることのできる銅又は銅合金の表面処理液を提供する。

【解決手段】 過酸化水素、鉍酸、及び安定化剤からなる酸性溶液と、アミノフェノールスルホン酸及び／又はベンズアミドとを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液である。また、この処理液とスルファニル酸とを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液である。更にまた、これらの処理液とフッ化水素アンモニウムとを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素、鉍酸、及び安定化剤からなる酸性溶液と、アミノフェノールスルホン酸及び／又はベンズアミドとを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液。

【請求項2】 請求項1記載の銅又は銅合金の表面処理液と、スルファニル酸とを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液。

【請求項3】 請求項1又は2記載の銅又は銅合金の表面処理液と、フッ化水素アンモニウムとを含有してなる銅又は銅合金の表面処理液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅又は銅合金の表面を化学研磨、或いは清浄化する表面処理液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 銅又は銅合金は、その優れた導電性、経済性から電子部品の材料として広く利用されている。しかし、素材から製品への加工の段階において、圧延、パンチング処理等が行われるため、バリが発生したり、銅又は銅合金の表面が変色することが多い。これらは、その後のメッキ工程等に悪影響を与えるため、一般的には種々の表面処理液で処理される。銅又は銅合金の表面処理液としては、キリンズ液やクロム酸系の溶液等が用いられてきたが、キリンズ液には、処理中に有毒な $\text{NO}_x$ ガスを発生するという問題があり、又、クロム酸系の溶液には、6価クロムを含む廃水の処理を行わなければならない等の問題があり、何れも環境上、好ましいものではなかった。近年は、環境上、問題のない過酸化水素と、硫酸等の鉍酸とを含む表面処理液が用いられるようになっている。

【0003】 過酸化水素と鉍酸からなる表面処理液において、表面の仕上りの良し悪しは、その処理液の銅又は銅合金を溶解する速度と密接に関連し、溶解速度が速すぎると表面の仕上がり状態は、粗悪になる傾向がある。また、処理液の処理能力は、有効成分の濃度に左右され、処理能力を高めるためには、有効成分の濃度を上げる必要がある。しかし、有効成分の濃度を上げると、それに見合って溶解速度が速くなるため、表面の仕上がり状態にあまり良い影響は与えない。このように、過酸化水素と鉍酸からなる表面処理液には、処理能力を大きくした場合には、良好な仕上りの表面状態が得にくいという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、処理能力を大きくするために、有効成分の濃度を上げて、特定の化合物を添加すると、溶解速度を抑制することができ、かつ表面の仕上がり状態も良好であることを見出し、本発明を完成した。銅又は銅合金の表面処理液は、それが使用されるまでに、長期間に亘って貯蔵された

り、また、流通過程で、或いは貯蔵中において、過酷な条件（例えば、高温）に曝されることで、添加した溶解速度抑制剤が変質するおそれがあるが、本発明は、このような問題も解消した。

【0005】 本発明の目的の一つは、処理能力が大きく、かつ良好な表面状態が得られる、特定の溶解速度抑制剤を含んだ銅又は銅合金の表面処理液を提供することであり、もう一つの目的は、この溶解速度抑制剤と組み合わせる時に効力を発揮する、溶解速度経時変化防止剤を含む銅又は銅合金の表面処理液を提供することであり、更にもう一つの目的は、これらの性能に加えて、良好な表面光沢を得ることのできる銅又は銅合金の表面処理液を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、過酸化水素、鉍酸、及び安定化剤からなる酸性溶液に、溶解速度抑制剤として、アミノフェノールスルホン酸及び／又はベンズアミドを含有させた銅又は銅合金の表面処理液であり、更に本発明は、この処理液に溶解速度経時変化防止剤としてスルファニル酸を含有させた表面処理液であり、また更に本発明は、これらの処理液にフッ化水素アンモニウムを含有させた表面処理液である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の表面処理液は、過酸化水素、鉍酸、及び安定化剤からなる酸性溶液に、溶解速度を調整するために、アミノフェノールスルホン酸及び／又はベンズアミドを添加することにより、又、更に溶解速度の経時変化を防止するために、スルファニル酸を添加することにより、さらに又、良好な表面光沢を得るために、フッ化水素アンモニウムを添加することによって製造することができる。

【0008】 本発明の表面処理液は、銅又は銅合金の処理に好適であり、銅合金としては、銅-錫合金、銅-錫-クロム合金、銅-錫-ケイ素-ニッケル合金、銅-ニッケル-ケイ素-マグネシウム合金等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0009】 本発明の表面処理液において、過酸化水素、及び鉍酸の濃度はそれぞれ、所望する溶解速度、及び溶解処理量等によって決まるが、過酸化水素の濃度は、一般的には $10 \sim 150 \text{ g/L}$ （リットル）、好ましくは、 $20 \sim 50 \text{ g/L}$ であり、鉍酸の濃度は、一般的には $10 \sim 300 \text{ g/L}$ 、好ましくは、 $50 \sim 200 \text{ g/L}$ である。また、鉍酸としては、硫酸、硝酸、磷酸等を挙げることができるが、硫酸が好ましい。

【0010】 本発明の表面処理液において、安定化剤の添加により、溶解金属濃度が増加しても過酸化水素の無効分解を抑制することができ、より均一な表面状態を得ることができるようになる。安定化剤としては、種々のアルコール類、アミン類、エーテル類、カルボン酸類等を用いることができるが、特にはアルコール類が好まし

い。アルコール類としては、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族アルコールが好ましい。安定化剤の添加量は、特に制限はないが、好ましくは、 $0.1 \sim 30 \text{ g/L}$ 、更に好ましくは、 $1 \sim 10 \text{ g/L}$ である。

【0011】溶解速度抑制剤であるアミノフェノールスルホン酸及び／又はベンズアミドの添加量は、過酸化水素、或いは鉍酸等の初期濃度、或いは所望の溶解速度等によって異なるが、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、更に好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ g/L}$ である。

【0012】溶解速度経時変化防止剤であるスルファニル酸の添加量は、過酸化水素、或いは鉍酸等の初期濃度、或いは所望の溶解速度等によって異なるが、好ましくは、 $0.1 \sim 20 \text{ g/L}$ 、更に好ましくは、 $1 \sim 10 \text{ g/L}$ である。これらの特定化合物を添加することにより、溶解速度が抑制されるだけでなく、処理全体を通しての溶解速度の変動が小さくなる（図1参照）ため、表面の仕上がり状態は、より一定したものになる。

【0013】また、本発明の表面処理液にフッ化水素アンモニウムを添加すると、より良好な光沢表面を得ることができる。その添加量は、特に制限はないが、好ましくは、 $0.1 \sim 100 \text{ g/L}$ 、更に好ましくは、 $1 \sim 50 \text{ g/L}$ である。

【0014】本発明の表面処理液で銅又は銅合金を処理する温度は、通常は $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ であり、処理時間は、通常は $10 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分}$ 、好ましくは、 $20 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 分}$ である。

【0015】

【実施例】以下に、実施例をもって本発明を更に詳細に \* 30

\* 説明する。

実施例1～7、及び比較例1

過酸化水素 $30 \text{ g/L}$ 、硫酸 $150 \text{ g/L}$ 及びエチレングリコール $1 \text{ g/L}$ の組成を有する水溶液に、表1及び表2に示す各種化合物を、表1及び表2に示す所定量添加してそれぞれの表面処理液を調製した。これらの処理液を用いて、銅合金（Cu/Sn合金）リードフレームを $40^\circ\text{C}$ で1分間処理し、下記のA～A-の各時点の銅合金の溶解速度と銅合金表面の仕上がり状態を測定した。尚、銅合金の溶解速度は次の式によって求め、銅合金表面の仕上がり状態は、目視により観察した。  
溶解速度（%）＝（処理前の銅合金の重量－1分間処理後の銅合金の重量）÷処理前の銅合金の重量×100  
更に、貯蔵中の表面処理液による溶解速度の経時変化を検討するために、下記に示した期間保存した後（B～B-）、それぞれの表面処理液の $40^\circ\text{C}$ における銅合金の溶解速度と銅合金表面の仕上がり状態を測定した。得られた結果のすべてを表1及び表2に示す。また、実施例3と比較例1について、銅合金の溶解量と溶解速度との関係をグラフにして図1に示す。

【0016】〔測定時点〕

A-：建浴時（銅合金  $0 \text{ g/L}$ ）

A-：銅合金を $10 \text{ g/L}$ 溶解した時点

A-：銅合金を $20 \text{ g/L}$ 溶解した時点

B-：新液を $50^\circ\text{C}$ で14日間保存した後

B-：新液を $50^\circ\text{C}$ で30日間保存した後

B-：新液を $50^\circ\text{C}$ で60日間保存した後

【0017】

【表1】

	添加化合物 (括弧内は添加量: g/L)	溶解速度 (%)			溶解速度 (%) (経時変化)		
		A-①	A-②	A-③	B-①	B-②	B-③
比較例 1		4.16	2.38	0.59			
実施例 1	ベンズアミド (1.0)	0.93	0.60	0.30	1.58	2.58	3.76
実施例 2	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0)	1.20	0.69	0.21	1.58	2.61	3.85
実施例 3	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) スルファニル酸 (5.0)	1.20	0.69	0.21	1.15	1.20	1.33
実施例 4	ベンズアミド (1.0) スルファニル酸 (5.0)	1.31	0.73	0.23	1.20	1.30	1.35
実施例 5	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) フッ化水素アンモニウム (5.0)	1.22	0.71	0.20	1.60	2.60	3.96
実施例 6	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) スルファニル酸 (5.0) フッ化水素アンモニウム (5.0)	1.21	0.74	0.30	1.22	1.28	1.30
実施例 7	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) ベンズアミド (1.0) スルファニル酸 (5.0)	1.01	0.52	0.18	1.10	1.22	1.29

【0018】

【表2】

	添加化合物 (括弧内は添加量: g/L)	銅合金表面の仕上がり状態					
		A-①	A-②	A-③	B-①	B-②	B-③
比較例 1		×	×	×			
実施例 1	ベンズアミド (1.0)	○	○	○	△	×	×
実施例 2	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0)	○	○	○	△	×	×
実施例 3	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) スルファニル酸 (5.0)	○	○	○	○	○	○
実施例 4	ベンズアミド (1.0) スルファニル酸 (5.0)	○	○	○	○	○	○
実施例 5	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) フッ化水素アンモニウム (5.0)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 6	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) スルファニル酸 (5.0) フッ化水素アンモニウム (5.0)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	2-アミノフェノール-4-スルホン酸 (1.0) ベンズアミド (1.0) スルファニル酸 (5.0)	○	○	○	○	○	○

(銅合金表面の仕上がり状態)

◎: 良好で光沢のある表面、○: 良好な表面、△: 部分的にムラ有り、  
×: 全体にムラ有り)

## 【0019】比較例2

溶解速度抑制剤を添加しないで、実施例3の初期溶解速度とほぼ同じ溶解速度になるように、過酸化水素7g/L、硫酸150g/L、及びエチレングリコール1g/Lの組成を有する水溶液を調製して、溶解速度1.3%の表面処理液を得た。この処理液を用いて、前記実施例 \* 50

\*と同様にして銅合金リードフレームの処理を行ったところ、処理液中の銅合金の濃度が7g/Lになった時点で、銅合金の溶解が進行しなくなった。すなわち、この表面処理液の初期溶解速度は、実施例3と同等であったが、実施例3の表面処理液に比べて、その処理能力は約三分の一程度であった。

## 【0020】

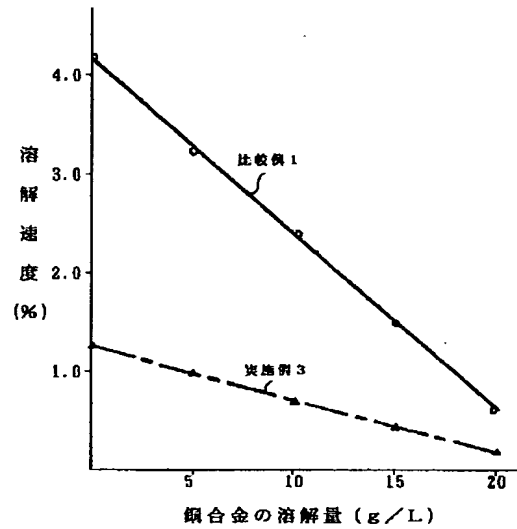
【発明の効果】本発明によれば、溶解速度の変動を小さく抑えることができるため、良好な仕上がりの表面を安定して得ることができ、且つ、高い処理能力を持つ、銅又は銅合金の表面処理液を提供することができる。更に、このような性質に加えて、溶解速度経時変化の極めて少ない銅又は銅合金の表面処理液を提供することが可 \*

\* 能となり、また更に、良好な表面光沢を得ることのできる銅又は銅合金の表面処理液を提供することも可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】銅合金の溶解量と溶解速度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 保夫

千葉県松戸市高塚新田512-8